

## PNN 치환량에 따른 저손실 저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전특성

### Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Loss Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics with the amount of PNN Substitution

류주현<sup>1,a</sup>, 김국진<sup>1</sup>, 정영호<sup>2</sup>, 이수호<sup>3</sup>  
(Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Kook-Jin Kim<sup>1</sup>, Yeong-Ho Jeong<sup>2</sup>, and Su-Ho Lee<sup>3</sup>)

#### Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator,  $0.07\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.93-x)\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics system were fabricated using  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  sintering aids and the specimens were sintered at  $930^\circ\text{C}$ . Thereafter, their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the amount of PNN substitution. At 9 mol% PNN substitution, density, electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), dielectric constant, mechanical quality factor ( $Q_m$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) showed the optimum value of  $7.86\text{ g/cm}^3$ , 0.60, 1640, 1323 and  $387\text{ pC/N}$ , respectively. It is considered that these values are suitable for piezoelectric device application such as multilayer piezoelectric actuator and ultrasonic vibrator with pure Ag internal electrode.

**Key Words** : Low temperature sintering, Multilayer piezoelectric actuator, PNN substitution

#### 1. 서론

압전 액츄에이터는 압전 역효과에 따라 전기적 입력을 기계적 출력으로 변환하는 소자로써 기존의 액츄에이터에 비하여 변위가 작고, 빠른 응답속도 및  $\mu\text{m}$ 단위까지 미세제어가 가능한 장점이 있다. 또한, 전자 구동 액츄에이터에 비하여 소비전력, 발열량, 소음이 적고 소형의 장점이 있어 수요가 늘어나고 있는 추세이다[1-4]. 압전 액츄에이터는 변위량, 출력등을 크게하기 위하여 전기기계결합계수  $k_p$  및 압전  $d$ 상수가 큰 재료가 요구되고 있으며, 열손실을 줄이기 위하여 높은 기계적품질계수  $Q_m$

을 가지는 재료가 필요한 실정이다[5].  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  세라믹스에  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 을 고용한 삼성분계  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  세라믹스는 높은 기계적 품질계수를 갖는 재료로서 압전변압기등의 저손실용 재료로 많이 응용되어지고 있다.  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 약  $-120^\circ\text{C}$  정도의 큐리온도를 갖는 강유전체로  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  세라믹스에 치환 시 유전상수 및 전기기계결합계수를 개선시키는 대표적인 성분이다[6]. PZT계 조성 세라믹스는  $1200^\circ\text{C}$  이상의 높은 소결온도를 필요로 하기 때문에 그 소결과정에서 PbO의 휘발이 생겨 환경문제나 조성의 변화를 가져오게 된다. 따라서 PbO의 휘발을 억제하는 것이 매우 중요한데 PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법중의 하나가 소결온도를 낮추는 것이다[7]. 따라서, 소결온도를 최대한 감소시키고 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 억제하는 고품성 저온소결 압전세라믹스의 조성 개발이 필요하다. 또한, 더 낮은 구동전압에서 큰 변위를 얻기 위하여 최근 테잎 캐스팅 공정을

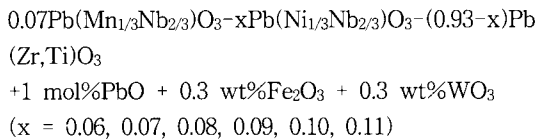
1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 579)
2. 한국전력공사
3. 진성피에조텍(주)

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr  
접수일자 : 2007. 7. 16  
1차 심사 : 2007. 8. 13  
심사완료 : 2007. 8. 22

이용한 적층형 압전 액츄에이터의 연구가 활발히 연구되고 있다. 적층형 압전세라믹스는 제작시 그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되는데, 고온에서 소결하게 되면 약 960 °C의 낮은 용점을 갖는 Ag의 비율보다 높은 용점을 갖지만 값이 비싼 Pd나 Pt의 함유량이 많아져 경제성이 떨어지게 된다. 그러나 소결온도를 900 °C이하로 낮출 경우 값싼 순수 Ag전극을 사용하여 가격경쟁력을 높이고, 환경오염에도 대비할 수 있어 저온소결 기술의 개발은 필수적이라 하겠다[8,9]. 따라서 본 연구에서는 적층형 압전 액츄에이터의 제작에 앞서 저손실 저온소결 압전세라믹스의 개발을 위해 PMN-PZT 세라믹스에 PNN 치환량의 변화를 주고 저온소결하여 그 압전 및 유전특성을 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 정확한 시료의 물비를  $10^{-4}$ 까지 평량하여 24시간동안 아세톤을 분산매로 혼합분쇄 후, 80 °C의 항온조에서 12시간 이상 건조하였다. 건조가 끝난 시료를 850 °C에서 2시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료에 첨가재료  $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt% 수용액)를 5 wt% 첨가하여  $k_p$  mode로써 제작하기 위하여 직경 21 mm의 몰더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편은 600 °C에서 3시간동안 burn out 과정을 거치고, 온도구배를 3 °C/min로 930 °C에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후 600 °C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120 °C의 실리콘유 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전

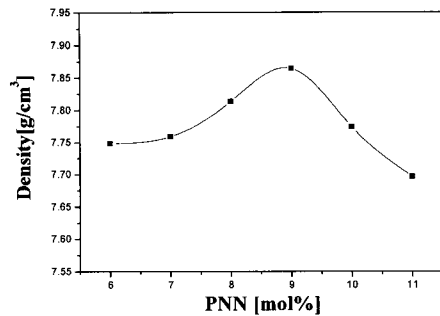


그림 1. PNN 치환량에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the amount of PNN substitution.

특성은 공진 및 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 주사전자현미경(SEM)과 XRD (X-Ray Diffraction)를 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PNN 치환량에 따른 시편의 밀도를 그림 1에 나타내었다. PNN 치환량이 증가함에 따라 밀도도 증가하였으며 9 mol% 치환시 7.86 g/cm<sup>3</sup>의 가장 높은 값을 보이고 감소하였다. 930 °C의 낮은 소결온도에서도 치밀하게 소결된 것은 저용점을 갖는  $\text{CuO}(1064 \text{ °C})\text{-Bi}_2\text{O}_3(820 \text{ °C})\text{-Li}_2\text{CO}_3(735 \text{ °C})$ 가 서로 반응하여 액상을 형성하고,  $\text{PbO-WO}_3(890 \text{ °C})$ 의 반응에 의하여 저온에서도 시편의 밀도화를 촉진시킨 것으로 사료된다.

그림 2에 PNN치환량에 따른 시편의 미세구조를 나타내었다. 시편의 입경은 PNN치환량의 증가에 따라 증가하였으며, 9 mol% 치환시 2.14 μm로 최대값을 보인 후, 감소하였다.

그림 3에 PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. PNN 치환량이 증가하면서  $k_p$ 값도 증가하는 특성을 보이고 9 mol% 치환시 0.60의 최대값을 보인 후 감소하는 특성을 보였다.

그림 4는 PNN 치환량에 따른 기계적품질계수를 나타낸 것으로 PNN 치환량이 증가할수록  $Q_m$ 의 값은 감소하였으며, 9 mol% 치환시 1323의 최소값을 보인 후 증가하는 특성을 보였다. 일반적인 PZT 세라믹의 상경계(Morphotropic Phase Boundary)에

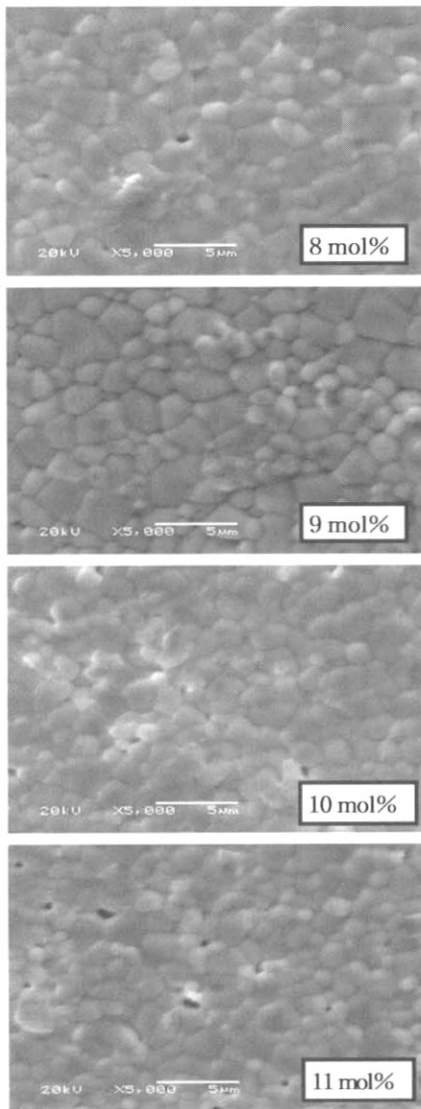


그림 2. PNN 치환량에 따른 미세구조.  
 Fig. 2. Microstructure of specimen with the amount of PNN substitution.

서는 도메인 벽의 유동성이 높기 때문에 높은 유전상수 및 큰 압전 d 상수, 큰 전기기계결합계수 및 낮은 기계적 품질계수를 보이며 이와 부합하는 결과로 사료된다.

그림 5는 PNN 치환량에 따른 압전  $d_{33}$  상수를 나타낸 것이다. 압전  $d_{33}$  상수는 전기기계결합계수와 비슷하게 PNN 치환량의 증가와 함께 증가하였

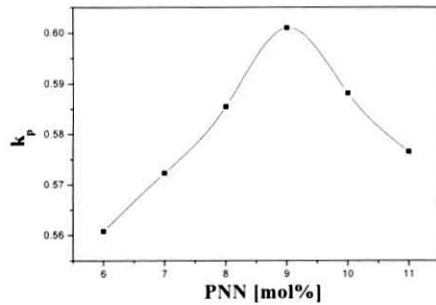


그림 3. PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수.  
 Fig. 3. Electromechanical coupling factor with the amount of PNN substitution.

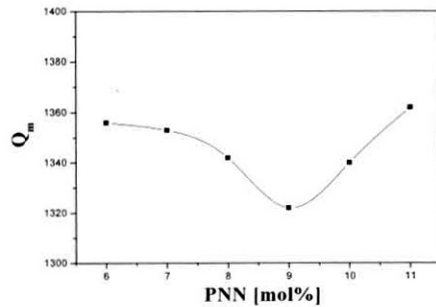


그림 4. PNN 치환량에 따른 기계적품질계수.  
 Fig. 4. Mechanical quality factor with the amount of PNN substitution.

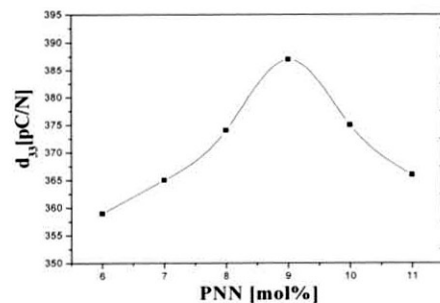


그림 5. PNN 치환량에 따른 압전  $d_{33}$  상수.  
 Fig. 5. Piezoelectric  $d_{33}$  constant with the amount of PNN substitution.

으며, PNN 치환량 9 mol%에서 387 pC/N의 최대 값을 보였다.

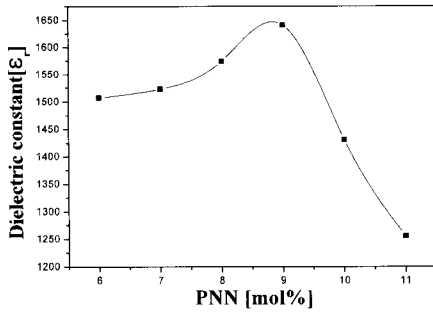


그림 6. PNN 치환량에 따른 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant with the amount of PNN substitution.

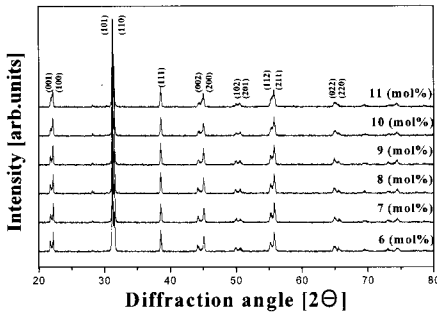


그림 7. PNN 치환량에 따른 XRD 패턴.  
Fig. 7. XRD pattern with the amount of PNN substitution.

그림 6은 PNN 치환량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 시편의 유전상수 또한 PNN 치환량의 증가와 함께 증가하였으며, 9 mol% 치환시 1640의 최대값을 보인 후 감소하였다. 이러한 결과는 상경계 영역에서 높은 유전특성을 가지는 특성과 부합하는 결과로 9 mol%이상의 PNN 치환시는 상경계 영역에서 멀어지기 때문에 유전상수가 감소하는 것으로 사료된다.

PNN 치환량에 따른 XRD 패턴을 그림 7에 나타내었다. 모든 시편에서 이차상은 나타나지 않았으며, PNN치환량이 증가할수록 (002) 피크가 점차 둔화되는 경향을 나타내었다. PNN의 치환량이 증가함에 따라 정방성(c/a)이 1.021~1.012까지 감소하였다.

표 1에는 시편의 물성특성을 나타내었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[°C]	PNN [mol%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielectric constant[εr]	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	d <sub>33</sub> [pC/N]
930	6	7.75	1507	0.56	1356	359
	7	7.75	1522	0.57	1354	365
	8	7.81	1574	0.58	1342	374
	9	7.86	1640	0.60	1323	387
	10	7.77	1430	0.59	1340	375
	11	7.70	1255	0.57	1362	366

#### 4. 결론

본 연구에서는, 적층형 압전 액츄에이터로의 사용을 위한 저손실 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 PMN-PZT 삼성분계 시스템을 기반으로 PNN 치환량의 변화를 주어 실험하여 유전 및 압전특성을 관찰하여 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. PNN 치환량이 증가할수록 시편의 밀도특성은 좋아졌으며, 9 mol% 치환시 7.86 g/cm<sup>3</sup>의 최대값을 보인 후 감소하였다.
2. XRD 패턴 결과 PNN 치환량이 증가함에 따라 (002) 피크가 점차 감소하였으며, 정방성(c/a) 또한 감소하였다.
3. 전기기계결합계수, 유전상수 및 압전 d<sub>33</sub>상수는 PNN 치환량의 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 9 mol% 치환시 최대값을 보이고 감소하였다.
4. 기계적 품질계수는 9 mol% 치환시 최소값을 보인 후 증가하는 특성을 보였다.
5. 930 °C의 낮은 소결온도에서도 우수한 밀도특성을 나타내었으며, PNN 치환량이 9 mol%일때, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전 d<sub>33</sub>상수는 각각 0.60, 1323, 1640, 387 pC/N으로 최적의 값을 보였다.

이상의 결과로 미루어 본 연구에서 개발된 PNN 9 mol% 치환된 조성은 Q<sub>m</sub> 및 d<sub>33</sub>가 높아 고전력으로 구동시 열발생이 크게 생기지 않고, 변위가 높게 발생하게되어 저손실 저온소결 적층형 압전 액츄에이터 및 초음파 진동자용으로서의 응용 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년도 과학재단에서 시행하는 특정 기초 사업 (과제번호: R01-2006-000-10120-0) 및

2007년도 산자부 지역산업 기술개발사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 저온소결PCW-PMN-PZT세라믹스의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 136, 2005.
- [2] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1320, 2004.
- [3] H. Li, Z. Yanh, X. Zong, and Y. Chang, "High electrical properties of W-additive Mn-modified PZT-PMS-PZN ceramics for high power piezoelectric transformer", J. of The Materials Science and Engineering B, Vol. 130, No. 1-3, p. 288, 2006.
- [4] X. Zonh, Z. Yang, H. Li, and M. Yuan, "Effects of WO<sub>3</sub> addition on the srructure and electrical properties of Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified PZT-PFW-PMN piezoelectric ceramics", J. of Materials Research Bulletin, Vol. 41, No. 8, p. 1447, 2006.
- [5] B. Li, G. Li, W. Zhang, and A. Ding, "Influence of particle size on the sintering behavior and high-power piezoelectric properties of PMnN-PZT ceramics", J. of Materials Science and Engineering B, Vol. 121, No. 1-2, p. 92, 2005.
- [6] 류주현, 이상호, 백동수, "Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.
- [7] C. Y. Chen and H. L. Lin, "Piezoelectric properties of Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics with sintering aid of 2CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound", Ceramics International, Vol. 30, No. 8, p. 2075, 2004.
- [8] Z. Yang, X. Zong, H. Li, and Y. Chang, "Structure and electrical properties of new Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics", J. of Material letters, Vol. 59, No. 27, p. 3476, 2005.
- [9] 류주현, 이창배, 정광현, 이충호, 정영호, 백동수, "저온소성 적층 압전변압기용 PMN-PZT계 세라믹스의 CaCO<sub>3</sub>첨가에 따른 압전 특성", 대한전기학회 충북지회, p. 54, 2004.